

ICS 13.300
A 80



中华人民共和国国家标准

GB/T 21860—2008

液体化学品自燃温度的试验方法

Liquid chemicals—Test method for the autoignition temperature



2008-05-12 发布

2008-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用 ASTM E 659-78(2005)《液体化学品自燃温度的试验方法》(英文版)。

本标准附录 A、附录 B、附录 C 为资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位:天津出入境检验检疫局。

本标准参加起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:熊中强、陈丽卿、蒋伟、于艳军、赵黎华、周磊。

本标准首次发布。

液体化学品自燃温度的试验方法¹⁾

本标准是测试化学品危险性的多种方法之一,其被设计为与其他方法相结合从而鉴别化学品在测试条件下的潜在危险性。

1 范围

本标准适用于在大气压下液态化学品在一个均匀被加热的容器内的热焰、冷焰自燃温度的判定。

注:在特定条件下,本标准同样适用于固态化学品自燃温度的测定,要求是这类固态化学品在低于测试温度条件下即已经熔解并蒸发气化。

本标准适用于衡量和描述原料、产品在试验室内的受控条件下,受热或火焰后的反应,而不可用于评价处于实际火焰条件下的着火危险或风险。然而,本测试方法的结果,可作为评价特定使用的燃烧危险性的多种评估因素之一。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ASTM D 2883 液体和固体材料反应临界温度测定方法²⁾

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

着火 ignition

燃烧的开始。

出现火焰并伴随气相温度的急速上升。由于某种类型火焰如冷焰非常难于观察到,因此试验观察在完全黑暗条件下进行。

3.2

自燃 autoignition

物质在空气中,并无外燃源如火花,由于氧化反应而导致的燃烧。

3.3

自燃温度 autoignition temperature, AIT

物质在试验测试条件下,自燃现象出现的最低温度。

自燃温度,即自发燃烧温度、自身燃烧温度、自生燃烧温度,缩写为 AIT 和 SIT。由本方法得到的 AIT,是物质在大气压下,未借助外部能源如火花或火焰,产生热焰的最低温度。它是可燃混合物燃烧所需达到的最低温度,此时热氧化反应的放热速率超过向环境的热损失从而引发燃烧。

3.4

冷焰 cool-flame

在低于自燃温度(AIT)时出现的物质发出的微弱的、淡蓝色的冷光或火焰。

注:冷焰产生于碳氢化合物及含氧碳氢化合物的饱和蒸气和空气混合物中,是多级点火过程的第一部分。

1) 本测试方法为授权于 ASTM 委员会 E-27 关于危险关于化学品潜在危害,即小组委员会 E27.04 关于液体化学品可燃性和着火性。现行版本 1978 年 8 月 25 通过,1978 年 11 月发行。

2) Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02。

3.5

着火延迟时间 ignition delay time

物质从受热到着火之间的时间,是指从样品加入试验烧瓶至着火的时间。着火延迟时间在最小自燃温度时达到最大值,也称为着火滞后。

4 方法原理

4.1 将试样加入均匀加热到预定温度的 500 mL 玻璃烧瓶中之后,在黑暗的环境下观察 10 min 或直到发生自燃。烧瓶内突如其来的火焰和气体混合物的温度急剧上升证明了自燃。热焰产生时的烧瓶内最低温度可作为自燃温度(AIT)。同时应测量着火延迟时间(着火时间差),以确定着火延迟与着火温度间的关系。

4.2 混合气体温度产生小幅急升时,应记录相应的着火延迟时间及此时的冷焰温度。冷焰产生时的最低烧瓶温度记作冷焰自燃温度(CFT)。最低烧瓶温度就是该反应起始温度(RTT)。

注:本方法得到的热焰自燃、冷焰自燃及反应起始温度接近 ASTM D2883 方法得到的对应温度。

5 意义及用途

5.1 自燃,就其性质而言,依赖于物料的化学和物理性质及其所采用的方法及仪器的影响。特定方法下的自燃温度不一定代表材料能在空气中自己燃烧的最低温度。容器的体积对自燃有较大影响,较大的容器体积会导致自燃温度低(参见附录 B)。容器本身的材质也是重要的因素之一。

5.2 本方法检测得到的温度是空气氧化导致燃烧时的温度。此温度随试验压力和氧气浓度变化而变化。

5.3 本测试方法不适用于评价热分解性物质。对于这类材料来说,燃烧取决于热力学和动力学性质、样品的量及体系导热性能。

5.4 本方法可用于测试那些在测试温度下熔化、气化或者升华的固体化学品。任何液体、固体等浓缩态物质在着火发生时不应存在于测试体系。

5.5 本测试方法不适用于测定那些在测试温度下是固体或液体的材料(如木、纸、棉、塑料及高沸点化学品)。此类物质会在烧瓶中热降解且积累的降解产物可能会燃烧。

5.6 本测试方法主要是用于液体化学品,也可测试易挥发的固体,并且可将此方法应用于热稳定性、沸点或者降解特性不明的固形物。

6 试验装置

6.1 加热炉

采用能够容纳试验烧瓶且使烧瓶内部温度保持一致的电热坩埚炉或流砂浴。炉腔内部呈圆筒形,内径和深至少达到 127 mm、178 mm。加热炉温度至少能达到 600℃。

6.2 温控仪

温度控制系统的控制精度要求在加热炉内温度到达 350℃ 前误差在 ±1℃ 内,加热炉温度超过 350℃ 时,误差在 ±2℃ 内。采用 3 支热电偶分别监控烧瓶底部、中部和颈部。为了保持烧瓶的温度均匀,应随时调节控制器。如果没有控制器,可使用合适的自耦变压器或者可变电阻器热电偶。

6.3 试验烧瓶

体积为 500 mL 的短径圆底硼硅酸盐玻璃烧瓶。

6.3.1 为使温度均匀,烧瓶是紧紧包裹在反光的金属箔中的(如铝),并悬于加热炉中,使得顶部、颈部在保温层之内(如图 1 所示)。

6.3.2 烧瓶悬于炉内或砂浴内,有很厚的保温层,底部也有反光金属箔。

6.4 注射器

500 μL ~1 000 μL 注射器配备 15.24 cm(6 in)、26 号或更细的不锈钢针,并精确至 10 μL 。注射器用于将液体样品注入到加热的烧瓶中。建议使用有直角弯的针头,这样操作者的手可以远离烧瓶。

6.5 天平

使用精度 10 mg 天平称量固体样品,使用量 0.01 g~1.00 g。

6.6 漏斗

60 mm 长的漏斗用于向烧瓶内加固体粉末。

6.7 热电偶

烧瓶内的温度采用镍铬热电偶(36B and S gage 型)测量,温度检测点设置在烧瓶中央。热电偶需经过校准并经常调试。不应采用铁-镍铜合金热电偶,因为它们可能使氧化铁表面催化氧化。烧瓶外温度的测量可使用 20 B and S Gage 型或更精细的热电偶,应安装在烧瓶的顶部(t_1)、中部(t_2)和底部(t_3) (见图 1)。

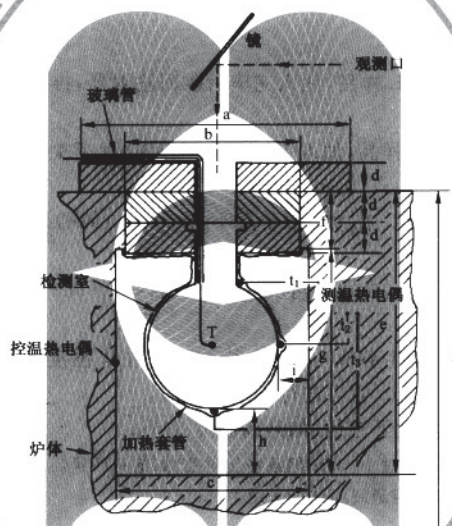


图 1 液体自燃温度试验装备图

6.8 记录器

可快速反应(1 s 或更短)、可变量程、可变速度的电位记录器,用于记录气体内部热电偶(T)的信号。x-y 记录仪较为适合。

6.9 计时器

秒表或电子计时器(最好具有脚踏开关)在 0.1 s 或 0.2 s 单位内校正,用来确定的着火时间间隔(时间间隔指样品从插入到有外观火焰)。如果着火难以观察,那么温度-时间记录可以被用来估计滞后时间。

6.10 反射镜

通过使用 15.24 cm(6 in)或其他合适的尺寸的反射镜,观察烧瓶内的情况。

6.11 热空气枪

热空气枪用来吹出每次反应后的产物气体。温度可控的热空气枪可以明显地缩短测试时间。

7 安全性

7.1 本方法基本没有爆炸危险,只是火焰会偶尔高出烧瓶端口,所以应一直使用反射镜来观察。使用

直角针头和对于固体使用漏斗的时候应特别注意手指远离烧瓶开口。

7.2 建议整套设备安装在通风橱内或者配备排气管,以防止暴露在潜在的有毒燃烧产物或者分解产物中。各种涉及到有毒化学品的测试,都应使用足够的排气通风系统。

7.3 本方法很少用于爆炸性材料或者推进剂材料。如果需要此类产品的 AIT,那么一定要使用上安全屏障。

8 试验步骤

8.1 温控过程

在烧瓶内部温度(T)达到预计温度后,调整温控仪使得温度在理想的范围内,维持系统平衡。

8.2 照明

在样品置入前,环境光线应非常暗。样品放入后,应完全熄灭灯光。冷焰测试通常是在完全黑暗中完成的。眼睛也要适应,以便观察。

8.3 样品加入

8.3.1 液体

用注射器向烧瓶内注入 100 μL 样品,注入完毕后收回注射器,再关闭灯光。

8.3.2 固体

用漏斗向烧瓶内加入 100 mg 样品,加入完毕后收回漏斗,然后关闭灯光。

8.4 时间测量

样品置入烧瓶开始启动计时器。在大多数情况下,内部热电偶的记录时间代表了样品的放入时间。

8.5 试验观察与试验

在黑暗环境中,使用反射镜通过合适的角度,观察烧瓶内的情况。

8.5.1 未发生着火

若试验系统在 10 min 内未发生着火,则认为待测样品在该温度条件下不会着火,使用热空气枪(6.11)将系统吹扫干净、停留 10 min 后再进行下一组试验。

下一组试验温度可在较高温度下进行,如升高温度 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

注:大部分的材料测试时间不会超过 10 min,但某些化学品(如饱和环状烃)的测试时间要长数倍。初测试验可在较短延迟时间条件下进行,但最终测试须采用 10 min。

8.5.2 发生着火

若系统在 10 min 内发生着火,记录样品加入至着火的时间间隔作为着火延迟时间。使用热空气枪(6.11)吹扫并停留后,降低试验温度(如降低 30 $^{\circ}\text{C}$)再进行试验,直至不发生自燃止。

自不发生自燃温度开始,每升高 3 $^{\circ}\text{C}$ 进行一次试验,至系统发生自燃时止,此温度为发生自燃的最低温度。

8.5.3 增加试验样品量试验

在 8.5.2 试验所得相同温度条件下,增加试验样品量至 150 μL /150 mg 进行试验。

若自燃温度低于 8.5.2 试验,则使用 200 μL /200 mg 或 250 μL /250 mg 样品进行试验,确定自燃温度。

若自燃温度高于 8.5.2 试验,则使用 70 μL /70 mg 并最终使用 50 μL /50 mg 样品进行试验,确定自燃温度。

实验结束后,烧瓶内会附着反应残渣,因此每种产品的测试都应使用一个新烧瓶。

8.6 自燃

自燃通常是体现为各种颜色的热焰,通常是黄色,红色,或蓝色,但有时是冷焰,其蓝色只有在完全黑暗的环境中才观察得到。一般情况下热焰产生温度高,至少几百度以上,而冷焰则上升不到 100 $^{\circ}\text{C}$ 。冷焰产生时,烧瓶温度低于热焰产生时的温度,但其可在一个温度范围之内发生,因此试验须记录发生

的最低温度。在低于这个温度时,可能发生无焰的预燃反应,其可通过很低的甚至几乎检测不到的温度变化识别。

8.7 数据记录

测试温度、气压、样品量、燃烧延迟时间、温升。在判定自燃温度的同时,可以得到燃烧延迟时间与温度的对应关系图。

8.7.1 自燃测试还有冷焰测试结果中,延迟时间的对数与绝对温度的倒数成线性关系,且穿过自燃温度与冷焰温度试验点。

9 试验报告

试验报告应包括:热焰自燃温度(AIT)、冷焰自燃温度(CFT)、时间延迟、气压值、反应起始温度(RTT)。

10 精密度

下列标准应当用来判断结果的可接受性(95%置信区间)。

10.1 重复性

由同一操作者测得的实验结果,温度变化不超过2%。

10.2 再现性

由两个实验室测得的实验结果,温度变化不超过5%。

附录 A
(资料性附录)
试验装置

A.1 仪器尺寸

图 1 是坩埚炉中典型测试烧瓶的安装方法图。能保证测试所需温度其他种类的坩埚炉或者砂浴也可以。下面是 Heavy-Duty 实验室坩埚炉的尺寸³⁾：

- (a) 17.8 cm(7in)
- (b) 12.7 cm(5in)
- (c) 14.0 cm(5½in)
- (d) 2.5 cm(1in)
- (e) 25.4 cm(10in)
- (f) 4.8 cm(1⅞in)
- (g) 20.6 cm(8⅛in)
- (h) 6.4 cm(2½in)
- (i) 1.9 cm(¾in)
- (j) 43.2 cm(17in)

A.2 绝热保温层

绝热保温层是自行加工制成的，可以拆分，以方便烧瓶的装入和取出。

A.3 热电偶

A.3.1 测试温度的热电偶(T)为镍/铬(K 型)，安装在测试容器的中间位置，用小的玻璃导管用来导入烧瓶内部，但不可伸入肩部以下，以避免淬熄效应。热电偶应与记录器相连。

A.3.2 测试外部烧瓶温度的热电偶 t_1 、 t_2 和 t_3 ，应被安装在烧瓶与铝箔间。用带图记录器或手动电位记录热电偶读数，若试验温度已建立起充分的均匀性控制条件，如 A.5 所述，日常使用中则没有必要外装热电偶。3 个外部热电偶主要是为了测试那些多顶、有侧壁、并有底部的系统的温度均一情况。

A.3.3 炉控制热电偶在坩埚的空腔内表面位置，如图 1 所示。

A.4 烧瓶位置

如炉深允许，烧瓶颈部应置于保温层顶部的下方，烧瓶应在炉加热器中心线附近，如图 1。由此产生最佳烧瓶位置和最小热损失，而且由于使用铝箔，烧瓶温度均匀。

A.5 温度一致性

表 A.1 的温度对应图 1 中所标位置，此炉采用垂直加热系统。

表 A.1

测试温度/℃	烧瓶外侧温度/℃		
	t_1	t_2	t_3
81	81	82	82
232	232	236	235
343	342.3	349	347
505	504.5	512	509.5

3) 可从实验室装备供应获得的 Lindberg Model 55621 试验装置已被证明适用于本测试。

附录 B
(资料性附录)
体积对 AIT 的影响

B.1 许多研究表明随着测试容器容积的增大⁴⁾,自燃温度将下降。因此,从本方法所得到的试验温度在实际应用过程中须谨慎⁵⁾⁶⁾。

B.2 要确定容器容积效应的影响,就应在相同几何比例条件下,采用例如 250 mL、500 mL、1 000 mL 或 5 000 mL 容器多次重复试验。通过自燃温度与容器容积的对数关系图,可以估计出其他容积对应的自燃温度。

附录 C
(资料性附录)
压力对 AIT 的影响

许多研究表明,压力升高,自燃温度将下降。

- 4) Setchkin, N. P., Self-Ignition Temperatures of Combustible Liquids, Research Paper 2516, Journal of Research, National Bureau of Standards, Vol. 53, No. 49, 1954.
- 5) Zabetakis, M. G., Scott, G. S., and Kennedy, R. E., Autoignition of Lubricants at Elevated Pressure, U. S. Bureau of Mines RI 6112, 1962.
- 6) Kuchta, J. M., Summary of Ignition Properties of Jet Fuels and Other Aircraft Combustible Fluids, Technical Report AFAPL-TR-70, Air Force Aero Propulsion Laboratory, Sept. 1975.